Jahrgang III
1925

Heft 1/2
Seite 1—32

MIKROCHEMIE

Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Redaktion:
Dozent Dr. Rob. Strebinger.

Eigentümer und Herausgeber:
Ing. J. Hellmann.

Redaktion und Administration: **Wien, XIX./$_2$ Eroicagasse 19.**
Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. **AMBRONN** (Jena), Professor J. C. **BOCK** (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. **CHAMOT** (Ithaca, U. S. A.), Professor H. **CRANNER** (Aas, Norwegen), Dr. O. **DAFERT** (Wien), Professor G. **DENIGÈS** (Bordeaux), Professor A. **ECKERT** (Tetschen-Liebwerd), Professor F. **EHRENHAFT** (Wien), Professor F. **EMICH** (Graz), Dr. F. **Feigl** (Wien), Professor E. **FREUND** (Wien), Professor R. **GRENGG** (Wien), Professor W. **HABERFELD** (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. **HOROVITZ** (Wien), Professor H. **KASERER** (Wien), Dr. J. **KISSER** (Wien), Prof. G. **KLEIN** (Wien), Prof. Dr. P. D. C. **KLEY** (Delft, Holland), Dozent L. **KOFLER** (Wien), Dr. J. M. **KOLTHOFF** (Utrecht, Holland), Professor H. **LIEB** (Graz), Professor R. **MARESCH** (Wien), Dozent A. **MAYRHOFER** (Wien), Professor H. **MOLISCH** (Sendai, Japan), Professor L. **MOSER** (Wien), Professor F. **PANETH** (Berlin), Dozent V. **PATZELT** (Wien), Professor W. **PAULI** (Wien), Dr. H. **PETTERSSON** (Göteborg, Schweden), Professor E. **PHILIPPI** (Graz), Professor P. E. **PICK** (Wien), Professor F. **PREGL** (Graz), Professor E. **PRIBRAM** (Wien), Professor E. H. **RIESENFELD** (Berlin), Professor O. **RICHTER** (Brünn), Professor L. **ROSENTHALER** (Bern), Dozent P. **SAXL** (Wien), Professor H. **SIEDENTOPF** (Jena), Professor R. **WASICKY** (Wien), Professor F. **ZARIBNICKY** (Wien), Professor R. **ZSIGMONDI** (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen:

	Seite
K. Kürschner: Ueber Sublimation „unsublimierbarer" Stoffe . .	1
F. Emich: Ueber die Fortschritte der Mikrochemie. II. Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1911 und 1912 .	21
Diskussion über die mikroanalytische Bestimmung des Oxydgehaltes von kolloidem Golde	32
Bücherschau	32

Mit 27 Illustrationen.

Die Zeitschrift erscheint 1—2mal im Vierteljahre, im Umfange von 12 Heften.
Abonnementspreis für Jahrgang 1925, vollständig: Für Oesterreich 10 Schilling; für Deutschland Gm. 8.—; für das übrige Ausland Sfr. 12.— — 2 Dollar — oder Landeswährung. Einzelpreis des Heftes 1 Schilling, Gm. 1.—, Sfr. 1.20 — 20 Cents.

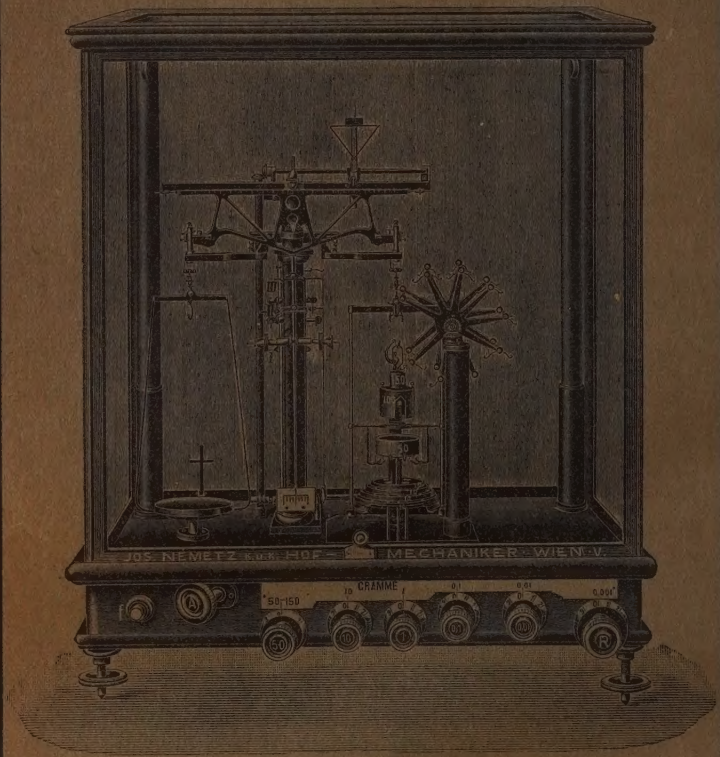
Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21

Inhaltsverzeichnis für Jahrgang II liegt bei.

Institut für wissenschaftliche Präzisionsmechanik

Gegründet 1874. **JOS. NEMETZ** Gegründet 1874.

Wien, V./1 Sonnenhofgasse Nr. 4. Tel. 79-1-42.



Mikrochemische Wagen

Präzisionswagen mit automatischer Bruchgramm- u. ganzer Grammauflegung **Patent Nemetz,** Reiterverschiebung und Auflegung **Patent Nemetz.** — Alle Spezialwagen.

Konstruktionsbureau für wissenschaftliche Apparate mit Laboratorium zur Ueberprüfung derselben.

Alle Apparate und Reagenzien für mikrochemische Untersuchungen.

Reagenzien für die Tüpfel- u. Farbreaktionen nach F. Feigl. Indikatoren zur Bestimmung der Wasserstoff-Jonen.

Preisliste 1924 kostenlos.

MIKROCHEMIE

Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik.

Redaktionelle Leitung:

Dr. Robert Strebinger

Privatdozent an der Technischen Hochschule in Wien.

Unter Mitwirkung von:

Professor **H. AMBRONN** (Jena), Professor **J. C. BOCK** (Milwaukee, U. S. A.), Professor **E. M. CHAMOT** (Ithaca, U. S. A.), Professor **H. CRANNER** (Aas, Norwegen), Dr. **O. DAFERT** (Wien), Professor **G. DENIGÈS** (Bordeaux), Professor **A. ECKERT** (Tetschen-Liebwert), Professor **F. EHRENHAFT** (Wien), Professor **F. EMICH** (Graz), **Dr. F. Feigl** (Wien), Professor **E. FREUND** (Wien), Professor **R. GRENGG** (Wien), Professor **W. HABERFELD** (Sao Paolo, Brasilien), Dr. **K. HOROVITZ** (Torronto), Professor **H. KASERER** (Wien), Dr. **J. KISSER** (Wien), Professor **G. KLEIN** (Wien), Professor Dr. **P. D. C. KLEY** (Delft, Holland), Professor **L. KOFLER** (Innsbruck), Dr. **J. M. KOLTHOFF** (Utrecht, Holland), Professor **H. LIEB** (Graz), Professor **R. MARESCH** (Wien), Dozent **A. MAYRHOFER** (Wien), Professor **H. MOLISCH** (Wien), Professor **L. MOSER** (Wien), Professor **F. PANETH** (Berlin), Professor **J. K. PARNAS** (Lemberg), Dozent **V. PATZELT** (Wien), Professor **W. PAULI** (Wien), Dr. **H. PETTERSSON** (Göteborg, Schweden), Professor **W. PAULI** (Wien), Dr. **H. PETTERSSON** (Göteborg, Schweden), Professor **E. PHILIPPI** (Graz), Professor **P. E. PICK** (Wien), Professor **F. PREGL** (Graz), Professor **E. PRIBRAM** (Wien), Professor **E. H. RIESENFELD** (Berlin), Professor **O. RICHTER** (Brünn), Professor **L. ROSENTHALER** (Bern), Dozent **P. SAXL** (Wien), Professor **H. SIEDENTOPF** (Jena), Professor **R. WASICKY** (Wien), Professor **F. ZARIBNICKY** (Wien), Professor **R. ZSIGMONDI** (Göttingen).

III. Band.

Mit 40 Abbildungen.

Wien, 1925.

Herausgeber: Ing. J. Hellmann, XIX./2 Eroicagasse 19.

Inhaltsverzeichnis.

III. Band, 1925.

A. Originalabhandlungen:

A. Benedetti-Pichler: Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924 117

Georges Denigés: La cristallisation provoquée, en microchimie . . 33

F. Emich: Ueber die Fortschritte der Mikrochemie. II. Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1911 und 1912 60

III. Die Fortschritte der Mikrochemie in den Jahren 1913 und 1914 92

L. van Itallie und A. J. Steenhauer: Mikrochemische Reaktionen zur Erkennung von p. Oxyphenylaethylamin (Tyramin) und β Imidazolylaethylamin (Histamin) 65

I. M. Kolthoff: Zur Mikrotitration von Jodid 75

K. Kürschner: Ueber Sublimation „unsublimierbarer" Stoffe 1

Adolf Mayrhofer: Die Anwendungsmöglichkeiten qualitativer mikrochemischer Reaktionen bei der Untersuchung tierischer Organe 68

L. Rosenthaler, Bern: Kleine mikrochemische Beiträge 80

R. Strebinger und I. Pollak: Die quantitative Mikro-Bestimmung der Chloride, Bromide, Jodide nebeneinander 38

Diskussion über die mikroanalytische Bestimmung des Oxydgehaltes von kolloidem Golde 32

Hygiene-Ausstellung, Wien, Mai—Juni 1925 64

B. Bücherschau:

Fritz Pregl: Quantitativ organic Microanalysis. Translat. from. the 2 rev. and enl. German ed. Mit Ill. Philadelphia: P. Blakiston 1924. 8° 32

Originalabhandlungen.

Ueber Sublimation „unsublimierbarer" Stoffe.

Von Karl Kürschner.

Aus dem Laboratorium für Organische, Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

Während der Chemiker Sublimationsvorgänge des öfteren mit Erfolg dazu benützt, um Rohstoffe von den ihnen anhaftenden Verunreinigungen zu trennen oder aber um aus festen Gemischen Bestandteile zu isolieren, derart, daß der normale Verlauf der Sublimation im wesentlichen einen physikalischen Prozeß darstellt, bei welchem einer oder der andere der nebeneinander befindlichen festen Körper durch Wärmezufuhr in den dampfförmigen Aggregatzustand überführt wird und daraus durch Wärmeentziehung unmittelbar wieder in den festen Zustand übergeht, treten bei den in der Folge zu besprechenden Körpern unter dem Einflusse der Wärme primär Spaltungen chemischer Art auf.

Wir haben es hier mit Substanzen bzw. Gemischen zu tun, die an und für sich in analoger Weise, wie andere hochmolekulare Körper (Kohlehydrate, Eiweißstoffe usw.), sehr geringe Sublimationsgeschwindigkeiten besitzen, deren Spaltprodukte jedoch gut sublimierbar sind und vielfach in erstaunlich kurzer Zeit Rückschlüsse auf die, den landläufigen chemischen Untersuchungsmethoden hartnäckig widerstehenden Ausgangskörper gestatten.

Die Versuche zur Konstitutionsermittlung des Fichtenholzlignins, über welche hier kurz gesprochen werden soll,[1] scheiterten bisher an den mehr oder minder schmierigen, dunkelgefärbten und verharzten Endprodukten, die wenig Aussicht bieten, kristallisierte, klar definierbare und unter Einhaltung derselben Bedingungen jederzeit wieder gewinnbare Körper zu liefern. Wir hören daher auch des öfteren seitens bedeutender Forscher Worte der Resignation über derartige, jeden Organiker abschreckende, leider aber nur zu gut bekannte Substanzgemische. Es seien hier einige derartige Aeußerungen angeführt. Bror Holmberg,[2] welcher

[1] Eine eingehende Darstellung darüber erscheint in Bälde.

[2] B. 54, 2418.

die aus der sogenannten Schwarzlauge der Natrondruckkochung des Holzes gefällten Stoffe untersuchte, schreibt in diesem Sinne: „Diese amorphen Pulver . . . . zeigen vom präparativen Standpunkt sehr wenig ermunternde Eigenschaften." — R. Willstätter,[3] welcher als Endprodukt der Ligninreduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ein Kohlenwasserstoffgemisch erhielt, stellt fest, daß dieses zu näherer Untersuchung „freilich wenig einladend erscheint". — V. Grafe spricht in seinen sehr interessanten „Untersuchungen über die Holzsubstanz vom chemisch-physiologischen Standpunkt"[4] gelegentlich einer der Czapekschen Darstellung des „Hadromals" nahestehenden Methode zur Gewinnung der Holzsubstanz, von einer „gelblich-bräunlichen schmierigen Masse", welche nach dem Trocknen harzartige Beschaffenheit besitzt und „deren Weiterbehandlung nicht viel Aussicht bietet". — Diese Reihe könnte durch Zitate von J. König, P. Klason, F. Tiemann und anderen ergänzt werden.

Nun ist es wohl gelungen, durch weiteren Abbau der sogenannten Lignosulfosäuren mittels der allerdings sehr tiefgreifenden, oxydierenden, ja mitunter einer trockenen Destillation gleichkommenden Methode der Kalischmelze kristallisierte Produkte zu erhalten.[5] Da aber, worauf ich schon seinerzeit hingewiesen habe,[6] die Lignosulfosäuren sehr weit abgebaute Gemische organischer Substanzen darstellen, die zudem aus einer in ständiger Umsetzung befindlichen, sehr verunreinigten Flüssigkeit, der Sulfitlauge, unter sehr wechselnden Bedingungen gefällt worden sind, so gestatten die erwähnten kristallisierten Körper keinen sicheren Rückschluß auf das Lignin. Wenn außerdem in Betracht gezogen wird, daß die bei der Kalischmelze festgestellte Protokatechusäure usw. auf Lignin umgerechnet höchstens 2% desselben beträgt,[7] so folgt daraus, daß wir über den Charakter des Lignins nach wie vor im unklaren sind. Es ist hier nicht der Ort, die zahlreichen, für die

[3] B. 55, 2638.

[4] M. 25, 987 ff.

[5] K. H. A. Melander, C. 1919, I, 862; M. Hönig und Mitarbeiter, M. 40, 343.

[6] Dissertation, Brünn 1922.

[7] Die Sulfitablaugen liefern bei der Fällung mit Mineralsäuren, $CaCl_2$ usw. nur etwa 10% des aus dem Holze herausgelösten und dabei eben zum Teil zerstörten Lignins, welches bei der Kalischmelze etwa 20% Protokatechusäure ergibt.

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

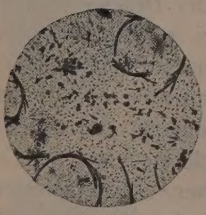


Fig. 4

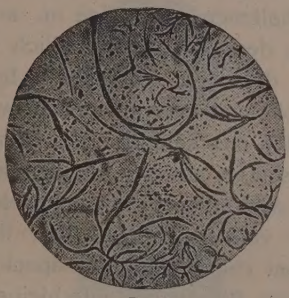


Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

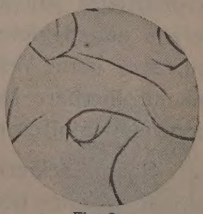


Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11

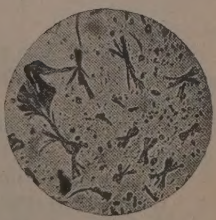


Fig. 12

aliphatische oder aromatische Struktur des Lignins ins Treffen geführten Gründe kritisch zu erörtern, noch die Ansichten über die Bindung des Lignins an die Zellulose einer Besprechung zu unterziehen, besonders da dies in ausführlicher Weise bereits an anderer Stelle geschehen ist.[8]

Das Lignin weist bisher, außer der bei den verschiedenen Oxydationen gefundenen Oxalsäure, die ein zu allgemeines Abbauprodukt darstellt und auf zu weitgehende Oxydation hindeutet,[9] keinerlei für den Forscher richtunggebende Abkömmlinge auf, mit Ausnahme etwa der in geringen Mengen von F. Fischer und H. Schrader[10] erhaltenen Ausbeuten an aromatischen Stoffen bei der Autoxydation desselben. Hinsichtlich der Druckoxydation des Lignins seitens derselben Forscher,[11] bei welcher größere Mengen von Benzolabkömmlingen festgestellt wurden, hebt J. Marcusson[12] hervor, daß aus Zellulose und Rohrzucker in analoger Weise Benzolkarbonsäuren erhalten werden konnten, die Druckoxydation also zur Konstitutionsbestimmung nicht geeignet sei. — Eine von J. Grüß[13] veröffentlichte Arbeit über „kristallisierten Ligninalkohol" ist vom chemischen Standpunkt derart unklar gehalten, daß eine nähere Würdigung unterbleiben muß.

Es gelingt nun mit Hilfe eines einfachen Handgriffes, wohl kristallisierte Abbauprodukte des Fichtenlignins auf dem oben bereits angedeuteten, vorwiegend physikalischen Wege zu erhalten, also ohne Verwendung von Chemikalien, wodurch etwaige unkontrollierbare Nebenreaktionen mit den als Lösungsmittel usw. dienenden Stoffen ausgeschaltet erscheinen.

Schon seinerzeit konnte ich feststellen, daß ein Lignin-derivat, welches bei der Auflösung eines (durch 30 Minuten langes Behandeln mit rauchender HCl, spez. Gewicht 1·216, erhaltenen, zellulosefreien) Fichtenlignins von lichtgelber Farbe, in der als vor-

---

[8] Vergl. K. Kürschner, „Mitteilungen des Hauptvereines deutscher Ingenieure in der tschechoslowakischen Republik", 1924, 12. Heft; 1925, 1., 2. und 3. Heft.

[9] E. Heuser und Mitarbeiter, Zellulosechemie, 2, 13 (1921); Lifschütz, B. 24, 1186 (1891).

[10] „Brennstoffchemie", Heft 5, 1922.

[11] Ibid. 3, 65 (1922).

[12] Z. ang. 36, 42 (1923).

[13] B. bot. Ges. XLI, 48 ff. (1923).

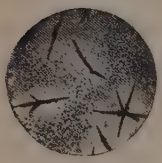


Fig. 13

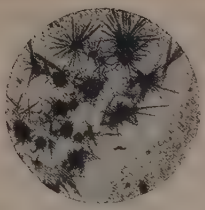


Fig. 14

Fig. 15

Fig. 16

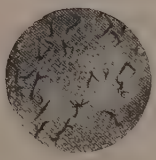


Fig. 17

Fig. 18

Fig. 19

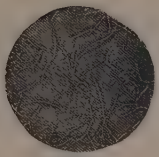


Fig. 20

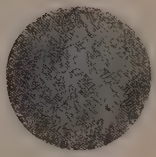


Fig. 21

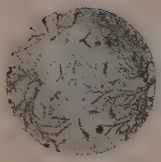


Fig. 22

Fig. 23

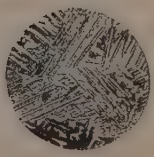


Fig. 24

Fig. 25

zügliches Lösungsmittel für Lignin festgestellten Trichloressigsäure[14] erhalten worden war, nach erfolgter Fällung mittels Wasser, beim Trocknen derart intensiven Vanillingeruch aufwies, daß das ganze Laboratorium davon erfüllt war. Nun wurde ja in der Ligninliteratur schon des öfteren das Auftreten von Vanillingeruch bei den verschiedensten Präparaten festgestellt und infolgedessen das Vanillin als mit der verholzenden Substanz identisch oder nahe verwandt angesehen. Namentlich die Botaniker und Pflanzenphysiologen wurden nicht müde, darauf hinzuweisen. Von der Seite der Chemiker wurde dieses Vanillinvorkommen meist bestritten.[15]

Auch die aus Monochloressigsäure, welche das Lignin etwas schlechter löst, mit Waser gefällten und gut ausgewaschenen Produkte ergaben beim Erhitzen im Trockenschrank starken Vanillingeruch. Es war naheliegend, zu versuchen, ob Vanillin etwa durch Erhitzen der betreffenden Präparate und Darüberhalten eines mit kaltem Wasser gefüllten Uhrgläschens aufgefangen werden könnte. Dabei ergab sich nun in der Tat ein Beschlag, welcher bei mikroskopischer Betrachtung zahlreiche, teils kipfelförmig gebogene, teils spießförmige Kristalle zeigte, welche starken Vanillingeruch aufwiesen. Wider Erwarten ergaben sie aber nicht die Wiesnersche, von Molisch abgeänderte Vanillinprobe.[16] Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß die erhaltenen Kristalle Reaktionsprodukte der Trichlor- bzw. Monochloressigsäure darstellten, so wurde Fichtenlignin selbst der Sublimation unterzogen.

Wie schon oben kurz erwähnt wurde, ist der große Vorteil der letzteren, daß sie die ganz allgemein geltende Regel befolgt, einen rein darzustellenden Körper mit möglichst wenig fremden Stoffen, wie Lösungs- und Entfärbungsmitteln, Filtermaterial usw., in Be-

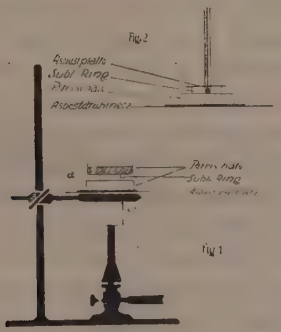
[14] Vergl. K. Kürschner, Ch. Z. 48, 462.

[15] So urteilt z. B. W. Fuchs (B. 54, 486), über die obenerwähnte Arbeit Grafes: Angesichts seines Ausgangsmaterials, seiner gewaltsamen Arbeitsweise und schlechten Ausbeute wäre aus seinem Befund auch dann wenig zu schließen, wenn das Vanillin regelmäßig erhältlich wäre. Nun hat aber kein einziger der späteren Forscher den Aldehyd wieder gewinnen können. — Dazu möchte ich bemerken, daß es mir allerdings gelungen ist, nach der von V. Grafe angegebenen Arbeitsmethode, wenn auch nicht erhebliche, so doch deutlich nachweisbare, wohl kristallisierte Vanillinmengen zu erhalten.

[16] H. Molisch, „Grundriß einer Histochemie der pflanzlichen Genußmittel", S. 48 ff.

rührung zu bringen, wodurch von vornherein weitere chemische Reaktionen ausgeschaltet werden.[17]

Der angewandte Sublimationsapparat war ziemlich primitiv, es wurde jedoch in der Folge immer wieder auf diese einfache Zusammenstellung zurückgegriffen, da die Sublimation unter Minderdruck keine recht befriedigenden Resultate ergab. Für die Mikrosublimation werden eine ganze Reihe von Apparaten in Vorschlag gebracht und genau beschrieben.[18] Trotzdem ich der Ansicht bin, daß derlei Zusammenstellungen von Asbestdrahtnetzen, Objektträgern und Uhrgläschen dem jeweiligen Zwecke der Sublimation entsprechend selbst mühelos ausfindig gemacht werden kön-



nen, möchte ich im folgenden doch, behufs leichterer Reproduzierbarkeit der ausgeführten Versuche, den verwendeten Apparat ganz kurz beschreiben. — Auf ein Asbestdrahtnetz wurde die eine Hälfte einer kleinen, umgekehrten Petrischale aufgesetzt, darauf ein Glasring (von 0·3 bis 0·4 cm Höhe und 1·6 cm lichter Weite, bzw. 0·7 cm Höhe und 2·6 cm lichter Weite, wie solche bei den Botanikern vielfach zu Sublimationen in Gebrauch stehen) gelegt, welcher mittels der, mit kaltem Wasser gefüllten, zweiten Hälfte einer

[17] Vergl. G. W. A. Kahlbaum und Mitarbeiter, Z. ang. 29, 194 (1902); Gorup-Besanez, Ann. 93, 265; Riiber, B. 33, 1655. — Letztere beiden Autoren führen allerdings an, daß die Sublimation in der Praxis nur sehr selten dem idealen Vorgang entspreche, da sie oft von weitgehender Zerstörung des Gutes begleitet und vielfach nur unter großen Verlusten ausführbar sei.

[18] Vergl. R. Kempf in Houben-Weyl, „Die Methode der organischen Chemie", II. A., 1. Bd., 630 ff. (Leipzig 1921).

Petrischale abgeschlossen wurde, wie aus vorstehender Abbildung hervorgeht.

Die Temperatur ist derart zu regeln, daß die Glasebene „a" auf etwa 200° C erhitzt wird. Die eigentliche Zersetzungstemperatur der Zellulose und des Holzes beträgt 270° C.[19] Mit Hilfe eines durch ein Asbestplättchen gesteckten, die Ebene „a" berührenden Thermometers kann die Temperatur auf etliche Grade C annähernd gemessen werden.

Da die Sublimationsgeschwindigkeit der Grenzfläche zwischen Dampfraum und Sublimationsgut direkt proportional ist, so muß für möglichst weitgehende Zerkleinerung des angewandten Lignins (Achatmühle) und Ausbreitung desselben in dünner Schicht Sorge getragen werden. Es kommt noch ein Umstand in Betracht. Jedes diskrete Teilchen wird zuerst dort, wo die Wärme am schnellsten und leichtesten Zutritt findet, das ist an der Oberfläche, chemisch gespalten und umgibt sich, nach Abgabe der leicht flüchtigen Spaltprodukte, mit einer dünnen Schicht des Rückstandes, welche die Sublimation der tiefer gelegenen Spaltprodukte verhindert, so daß also die nach der Spaltung flüchtigen Bestandteile nur unvollständig abgegeben werden. Dies tritt natürlich um so leichter ein, je größer die einzelnen Körnchen des Gutes sind. Der Sublimation wurde zunächst Fichtenlignin verschiedener Darstellung unterzogen. Lignin nach Kürschner, noch einige Prozent Pentosan enthaltend (Sublimat Fig. 1, 50 fach vergrößert),[20] dunkelbraunes, pentosanfreies Lignin (Sublimat Fig. 2, 3, beide 50 fach vergrößert); solches nach Willstätter,[21] ferner Lignin der Berginanlage Mannheim-Rheinau;[22] schließlich nach P. Klason dargestelltes Fichtenlignin.[23]

Des weiteren wurden Eichenlignin (Sublimat Fig. 20, 110 fach vergrößert) und Roggenstrohlignin (Sublimat Fig. 16, 190 fach, und Fig. 17, 50 fach vergrößert), Rotbuchenlignin (Sublimat Fig. 18, 50 fach, und Fig. 19, 110 fach vergrößert), Fichtenholz als solches (Sublimat Fig. 5, 190 fach vergrößert; das Präparat wurde resubli-

---

[19] Vergl. C. G. Schwalbe und Mitarbeiter, B. 57, 319.

[20] Vergl. Ch. Ztg., 48, 462; ferner Hönig-Festschrift, S. 36; Dresden-Leipzig 1923.

[21] B. 55, 2639.

[22] Vergl. K. Kürschner, Ch. Ztg., 48, 462.

[23] Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes, S. 27; Berlin 1911.

miert!), gewöhnlicher Fichtenmoder (Sublimat Fig. 4, 190 fach vergrößert), von Pentosan befreiter Fichtenmoder (Sublimat Fig. 6, 50 fach vergrößert) und ferner Sulfitablaugenauszug sublimiert. (S. u.)

Endlich wurden Lignite (z. B. Gaya-Lignit, Sublimat Fig. 13, 50 fach vergrößert), Braunkohlen und ein Steinkohleneinschluß sublimiert (Sublimat Fig. 25, 50 fach vergrößert).

Man erhält durch die Sublimation der genannten Körper qualitativ ähnliche Produkte, welche der Hauptsache nach aus Vanillinsäure bestehen. Letztere wurde durch Mikro-Elementaranalyse,[24] Mikro-Methoxilbestimmung,[24] M.G.- und Fp-Bestimmung identifiziert. Mit Vanillinsäure-Kahlbaum gemischt, wurde der gleiche Fp., 205° C, gefunden. — Neben Vanillinsäure wurde auch stets die Entstehung von etwas Vanillin festgestellt, das durch seine charakteristischen Farbenreaktionen[25] nachgewiesen werden konnte.

Im besonderen läßt sich folgendes erwähnen: 0,0250 g trokkenes Fichtenlignin lieferten beim Sublimieren, wobei die Auffangschälchen alle 5 bis 10 Minuten gewechselt wurden, die im folgenden zusammengestellten Ergebnisse, welche ich dem darüber geführten Versuchsbericht entnehme. — Ich möchte hervorheben, daß es sich hier um keinen Standardversuch handelt, sondern daß der Verlauf einer Reihe ähnlicher Sublimationen beliebig entnommen wurde, um ein unbeeinflußtes Bild zu ermöglichen.

Nach 5 Minuten langem Sublimieren erhält man das 1. Sublimat (in der Folge werden die Sublimationsdauern in Minuten immer in der Klammer angegeben): kleine, farblose und braune (von empyreumatischen Stoffen herrührende) Tröpfchen; sehr unangenehmer Geruch; an einer Stelle des Randes ganz schwache Kristallbildung. Nach 24 Stunden sehr angenehmer, starker Vanillingeruch, beim Anhauchen unangenehm brenzlig. Nach 4 mal 24 Stunden auch an anderen Stellen des Randes einsetzende, kräftige Kristallbildung. Beim Anhauchen nur ganz vorübergehend unangenehmer Geruch.

2. Sublimat (5 Min.): schwacher Beschlag, am Rande beginnende Kristallbildung; gleichzeitig empyreumatischer — und

[24] Chemisches Laboratorium Dr. H. Weil, München.

[25] Günzburg, Deutsche med. Ztg., 8, 931; Salkowski, Z. anal. 30, 391 (1891); H. Molisch, a. a. O.

Vanillingeruch. Nach 24 Stunden rein durchkristallisiert, Vanillingeruch.

3. Sublimat (5 Min.): etwas stärkerer Beschlag von winzigen Bläschen; gleichzeitig empyreumatischer — und Vanillingeruch. Nach 24 Stunden gleiches Verhalten wie 2.

4. Sublimat (5 Min.): am Rande kristallisierend; gleichzeitig empyreumatischer — und Vanillingeruch. Nach 24 Stunden durchkristallisiert, kein Geruch.

5. Sublimat (5 Min.): gut ausgebildete Kristalle, Vanillingeruch. Das Lignin ist zum Teile dunkelbraun geworden und wird gut durchgerührt.

6. Sublimat (10 Min.): schwacher Beschlag, schlangenförmige Kristalle und Nadeln, Vanillingeruch. Nach 24 Stunden desgleichen.

7. Sublimat (10 Min.): kräftiger Beschlag; anfangs starker, nach 24 Stunden nur mehr schwacher Vanillingeruch.

8. Sublimat (10 Min.): sehr kräftiger Beschlag reiner Nadeln. Nach 24 Stunden kein Vanillingeruch mehr.

9. Sublimat (10 Min.): kräftiger Beschlag, Nadeln; reiner Vanillingeruch.

10. Sublimat (10 Min.): mäßiger Beschlag, schlangenartig gekrümmte Kristallformen.

11. Sublimat (10 Min.): kräftiger Beschlag, schlangenartige Kristalle.

12. Sublimat (10 Min.): starker Beschlag großer Nadeln, intensiver Vanillingeruch.

Das Sublimationsgut wird kräftig durchgerührt.

13. Sublimat (10 Min.): starker Beschlag kleiner, dicker Nadeln.

14. Sublimat (10 Min.): ziemlich kräftiger Beschlag.

15. Sublimat (10 Min.): ziemlich starker Beschlag gut ausgebildeter Kristalle.

Die Sublimation wurde hier infolge nunmehrigen trägen Verlaufes abgebrochen und der Rückstand zu 0·0112 g bestimmt. Es sind also 55 % wegsublimiert. — In einem zweiten Falle ergaben 0·025 g Lignin 0·010 g Rückstand, hier sind also 60 % absublimiert. Es wurden auch höhere Werte erzielt. Nun könnte eingewendet werden, daß der gelblichbraune Anhauch mancher Sublimate darauf hindeute, daß hier auch teilweise Produkte der pyrogenen Destruk-

tion übergegangen sind, wofür ja auch der anfängliche, sehr unangenehme brenzlige Geruch spreche. Es sei deswegen hervorgehoben, daß bei der folgenden quantitativen Bestimmung der Ligninsublimate vor dem Wägen resublimiert wurde. Wie aus der guten Uebereinstimmung zwischen Einwage einerseits und weggsublimierterSubslanz + Auswage anderseits hervorgeht, spielen die die Gelbfärbung, bzw. den brenzligen Geruch hervorrufenden Nebenprodukte nur eine untergeordnete Rolle.

Aus 0·0184 g Fichtenlignin sublimierten bei der quantitativen Bestimmung 0·0108 g ab, was 58·7 % des Ligningewichtes entspricht. Die mittels Mikrowage festgestellten Gewichte der einzelnen Sublimate betrugen:

1. Sublimat . . . . . 1·7 mg
2. Sublimat . . . . . 1·0 mg
3. Sublimat . . . . . 0·4 mg
4. Sublimat . . . . . 0·7 mg
5. Sublimat . . . . . 0·7 mg
6. Sublimat . . . . . 1·0 mg
7. Sublimat . . . . . 1·5 mg

usw.

In Summe wogen die Sublimate 10·7 mg, während 10·8 mg absublimierten. Bei der Wägung muß auf das die Glasschalen überziehende Wasserhäutchen Rücksicht genommen werden. Man muß ferner vermeiden, die Glasgeräte stark zu reiben, weil sie sonst elektrisch werden und Staub aus der Luft anziehen.

Der Sublimationsrückstand reduziert Fehlings Reagenz kräftig. Mit verdünnten Säuren gekocht und neutralisiert, zeigt das Filtrat ebenfalls deutliche Reduktion von Fehlingscher Lösung.[26] Das Verhalten des Rückstandes ist analog dem bei höherer Temperatur karamelisierten Zuckers.

Ein nach Willstätter dargestelltes Lignin (24 Stunden behandelt) verhielt sich bei der Sublimation gleich dem obenerwähnten; ein stundenlang mit 12 %iger HCl (zur Zerstörung der Pentosane) gekochtes, nunmehr braun gewordenes Präparat lieferte noch immer reichlich Vanillinsäure (Fig. 2, 3, 50fach vergrößert)

[26] Vergl. Gélis, Annales de Chemie et de Physique, 3. série, 52, 352; Maumené, „Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie", 1854, 745; 1872, 783.

neben etwas Vanillin. Ein nach P. Klason (a. a. O.) gewonnenes Lignin ergab bei der Sublimation in geringerer Menge ebenfalls Vanillinsäure neben etwas Vanillin. Das Lignin der Berginanlage Mannheim-Rheinau gab beim Sublimieren neben AmCl-Kristallen ebenfalls reichlich Vanillinsäure. Besonders bei dieser Sublimation wurde die Entstehung von Formaldehyd in größerer Menge beobachtet, welche wahrscheinlich auf intermediäre Bildung von Oxymethylfurol aus dem Zuckeranteil des Lignins zurückzuführen ist.[27] Rotbuchenlignin, von lichtbrauner Farbe, ergibt erst nach mehrtägigem Stehen der Sublimate Vanillinsäurekristalle (Fig. 18, 19, 50fach und 110fach vergrößert), gleichzeitig war auch die Vanillinreaktion positiv. Man sieht also, daß die Lignine der typischen Vertreter der Koniferen und der Laubhölzer qualitativ ähnliche Sublimationsprodukte aufweisen. — Aus Eichenlignin, welches genau dieselbe lichte Farbe besitzt wie Fichtenlignin, entsteht bei der Sublimation ebenfalls hauptsächlich Vanillinsäure (Fig. 20, 110fach vergrößert) neben etwas Vanillin, beide allerdings in relativ geringerer Menge. Roggenstrohlignin von weißer Farbe liefert neben überwiegender Menge Vanillin (Sublimat Fig. 21, 190fach vergrößert), auch Vanillinsäure (Fig. 16, 17, 190- und 50fach vergrößert), die jedoch erst nach einwöchigem Stehen des Sublimates auszukristallisieren beginnt. Beim Sublimieren von Fichtenholz entstehen die gleichen Produkte wie aus Fichtenlignin, während der mehr oder minder veränderte Kohlehydratanteil im Rückstand verbleibt (Fig. 5, 190fach vergrößert).

Entharzte und entfettete Fichtensägespäne geben sehr verschiedene Sublimate, wie aus folgender Versuchsaufzeichnung hervorgeht:

1. Sublimat (nach 10 Min., analog auch die übrigen Ss.): leichter Anhauch von Tröpfchen, hie und da kleine Kristallnädelchen; Geruch angenehm vanillinartig. Nach 24 Stunden viele zarte Nadeln.

2. Sublimat: verhält sich wie 1, jedoch keine Kristallbildung.

---

[27] Nach Trillat liefern 100g Glukose bei gewöhnlicher Karamelisierung durch Erhitzen auf 125 bis 200° C, neben zahlreichen anderen Produkten bis zu 2,2g Formaldehyd! C. r. 141, 215 (1905); 142, 454 (1906); B. 33, 393 (1905); 35, 681 (1906).

3. Sublimat: feuchter, öliger Beschlag; Geruch karamelartig.

4. Sublimat: Tröpfchen in moiréeartiger Anordnung, ähnlich wie bei der Sublimation von Zellulose. Geruch karamelartig. Das Fichtenholz ist teilweise noch unverändert, teilweise gebräunt.

5. Sublimat: analog den früheren.

6. Sublimat: desgleichen; nach 3 Stunden am Rande einsetzende, kräftige Kristallisation usw.

Die meisten Fraktionen zeigen auch nach 24 stündigem Stehen keine Kristalle. Durch Resublimieren kann man oft, da hiebei die erstmalig mitgerissenen, außerordentlich kristallisationshemmenden Produkte der pyrogenen Zerstörung des Holzes vermieden werden, gute Kristallisation erzielen. So ergab z. B. die Resublimation des 15. Sublimates sehr schöne Kristalle von Vanillinsäure.

Brauner Fichtenholzmoder aus der Gegend von Odrau, Schlesien, wies noch weitgehende Analogie mit dem Fichtenholze auf. Er zeigte in Trichloressigsäure die gleiche Löslichkeit wie Lignin (Holz ist etwas schwerer löslich) und war mit Wasser wieder fällbar. Bei 30 Minuten langer Behandlung mit rauchender HCl entstand eine dunkelrote Lösung, welche filtriert und mit Wasser gefällt einen gelblichbraunen Niederschlag ausflockte, der sich am Boden des Gefäßes, ähnlich wie Zellulose bei der gleichen Fällung, absetzte. Dieser Niederschlag gibt, abfiltriert und getrocknet, unter dem Mikroskop deutlich die Zellulosereaktion von Schleiden,[28] wie auch die Chlorzinkjodreaktion. Der ungelöst gebliebene, als „Moderlignin" zu bezeichnende Anteil stellt ein lichtbraunes Pulver dar und zeigt bei der Sublimation sehr schöne Nadeln von Vanillinsäure (Fig. 7, 110 fach vergrößert). Fichtenholzmoder gibt, direkt sublimiert, dieselben moiréeartig angeordneten Tröpfchen, wie sie bei der Sublimation von Zellulose und Holz entstehen, und daneben zahlreiche Kristalle von Vanillinsäure (Fig. 4, 190 fach vergrößert); die Vanillinreaktion ist deutlich positiv. — Merck'sche „Huminsäuren", vorher mit Aether extrahiert, zeigten bei der Sublimation hie und da Kristallbüschel von Vanillinsäure (Fig. 14, 110 fach vergrößert).

Ligninsäuren lieferten nach anfänglichem Uebergehen stark nach Vanillin riechender Tröpfchen, die binnen kurzem auskristalli-

[28] Pogg. Ann. XLIII, 391; 1838. Berichtigung: Liebig, Liebigs Ann. XLII, 298, 306; 1842.

sieren und die Vanillinreaktion geben, erhebliche Mengen von Vanillinsäure (Fig. 8, 9, je 50fach vergrößert). Lignosulfosäuren ergaben kein nennenswertes Sublimat. Neutralisierte Sulfitablauge roch beim Sublimieren anfangs äußerst unangenehm, später wich dieser Geruch einem angenehm aromatischen. Das Sublimat zeigte kleine Nadeln. — Sehr schöne Vanillinkristalle, bei höherer Temperatur auch Vanillinsäurekristalle, lassen sich folgendermaßen aus der Sulfitablauge erzielen: Eingedickte Ablauge wird mit KOH in Stangenform unter gutem Rühren erhitzt, danach ausgeäthert, abdunsten gelassen und der Sublimation unterzogen. Namentlich beim Reiben mit einem Glasstab kristallisiert das Vanillin sofort reichlich aus. Nach monatelangem Stehen wurden an der Stelle des Vanillins Vanillinsäurekristalle in der ursprünglichen, blattfarnartigen Anordnung des Vanillins vorgefunden (Fig. 15, 50fach vergrößert). — Lignit aus Gaya, Mähren, ergab beim Sublimieren Vanillinsäurekristalle (Fig. 13, 50fach vergrößert), ähnlich auch andere Lignite. Braunkohle zeigte nach langem Stehen der Sublimate ebenfalls Vanillinsäurekristalle. Sowohl Lignite als auch manche Braunkohle entwickeln beim Sublimieren den typischen Geruch nach Umbelliferon. — Ein Steinkohleneinschluß, von Prof. Höfer Herrn Hofrat E. Donath, Brünn, und von diesem freundlichst mir überlassen, lieferte beim Sublimieren ebenfalls deutliche Vanillinsäurekristalle (Sublimat Fig. 25, 50fach vergrößert).[29] Lignin, welches aus der Lösung in Monochloressigsäure mit Wasser gefällt wurde, gibt sublimiert Vanillinsäure. Daneben tritt intensiver Vanillingeruch auf. Daß Lignin, welches aus trichloressigsaurer Lösung mittels H_2O niedergeschlagen und sodann sublimiert wurde, Vanillinsäure neben etwas Vanillin ergibt, war ja der Ausgangspunkt unserer Betrachtungen.

Aus dem Angeführten sehen wir, daß der aromatische Anteil der „Inkrusten" sehr widerstandsfähig ist und im wesentlichen in der (allerdings anfechtbaren) Reihenfolge: Holz — Moder — Humussubstanzen — Lignite erhalten bleibt und auch sonst, z. B. bei den Ligninsäuren, im pentosanfreien Lignin usw., besonders beständig ist, so daß man sich in diesem Punkte der Meinung von Fischer und Schrader[30] anschließen kann, welche folgendes schreiben: „Jedenfalls erscheint uns die Annahme berechtigt, daß

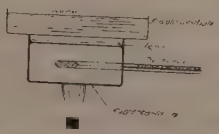
[29] „Brennstoffchemie", 1924, S. 138.

[30] „Entstehung und chemische Struktur der Kohle", 2. A., S. 41; Essen 1922.

die Vorgänge der Vermoderung, die den Uebergang Lignin—Huminsäure bewirken, keine grundsätzliche Umgestaltung des Kerns des Ligninmoleküls bedingen, sondern es werden dies vielmehr einfache chemische Vorgänge . . . . sein." Daß an der Bildung der Huminsäuren auch aliphatische Bestandteile mitwirken, gelang vor kurzem O. Burian, Brünn, nachzuweisen.[31]

Für die Widerstandsfähigkeit des aromatischen Komplexes im Lignin spricht auch das Verhalten von azetyliertem Fichtenlignin, welches nahezu weiß ist und beim Sublimieren deutliche, wohlgebildete Kristalle von Vanillinsäure ergibt (Fig. 23, 50 fache Vergrößerung).

Schließlich lieferte auch Fichtenlignin, welches ein Jahr lang mit überschüssiger rauchender HCl behandelt worden war und infolge teilweiser Huminifizierung des Zuckeranteils bereits dunkelbraune Farbe aufwies, bei der Sublimation deutliche Kristalle von



Vanillinsäure in sehr reichlicher Menge. — Ein durch Nitrierung von Fichtenlignin mit überschüssiger 5/n-Salpetersäure in geringer Ausbeute erhaltenes Produkt gab bei der Sublimation bloß wachsartige Körper, welche vorläufig nicht weiter untersucht wurden.

Die Kristallisation der verschiedenen Sublimate geht gewöhnlich rasch vor sich, manchmal mußte aber bis zu einer Woche und länger gewartet werden, bevor ein Sublimat durchkristallisiert war. Da es sich hier meist um mehrfach umsublimierte Präparate handelte, so kam eine Verzögerung der Kristallisation durch etwa anwesende pyrogene Körper nicht in Betracht. Besonders rasch und leicht ergibt Fichtenlignin wohl kristallisierte Körper und eignet sich deshalb sehr gut als Demonstrationsobjekt für die Vorlesung. Zur Sublimation genügt der oben angegebene kleine Apparat. Die Petrischale wird nach je 15 Minuten gewechselt. Das dritte Sublimat zeigt bereits reine, wohl ausgebildete Kristalle.

Um größere Mengen von Sublimaten herzustellen, wie sie zu Analysenzwecken benötigt wurden, benütze ich den vorstehenden einfachen Apparat.

[31] Privatmitteilung; ein bezügliches Referat erscheint in Bälde in der „Brennstoffchemie".

Die Sublimate wurden von den Kristallisierschalen mittels einer mit heißem Wasser gefüllten Spritzflasche in eine gemeinsame Schale abgespritzt, auf dem Wasserbade eingedampft und der gelbe, verunreinigte Rückstand durch Sublimieren gereinigt. Es muß hier besonders darauf geachtet werden, Ueberhitzung des Gutes zu vermeiden.

Die Entstehung der Vanillinsäure geht intermediär, durch Oxydation des gebildeten Vanillins vor sich. Es konnte festgestellt werden, daß Vanillin, unter den Bedingungen der Sublimation des Lignins erhitzt, neben einer überwiegenden Menge von Verharzungsprodukten ebenfalls Vanillinsäure liefert, welche dieselben Kristallformen wie die beim Sublimieren des Lignins erhaltene (Sublimat Fig. 10, 190 fach vergrößert) aufwies. Bei Ueberhitzung des letzteren wird aus der Vanillinsäure unter CO_2 Abspaltung Guajakol gebildet, das durch seinen charakteristischen Geruch und seine tränenerzeugenden Dämpfe erkannt wird und das ebenfalls bei der Oxydation von Vanillin zu Vanillinsäure entsteht. — Daß die Vanillinsäure erst durch Oxydation gebildet wird und nicht in esterartiger (z. B. depsidähnlicher) Bindung vorliegt, geht aus folgendem Versuche hervor: 1 g Fichtenlignin (nach K ü r s c h n e r) wurde 30 Minuten lang im Trockenschranke innerhalb eines luftdicht abgeschlossenen Gefäßes bei 200° C behandelt und hierauf mit 50 ccm 12%iger Ammoniaklösung auf dem Rückflußkühler durch eine Stunde erhitzt und sodann filtriert. Es ergab sich eine grünliche Lösung, die weder beim Eindampfen noch beim Sublimieren des Eindampfrückstandes Kristalle zeigte. Der Filterrückstand lieferte, sublimiert, die üblichen Vanillinsäurekristalle.

Das Verhalten des Fichtenlignins und seiner Derivate bei der Sublimation, wobei, wie schon erwähnt, über Vanillin bis zu 60% Vanillinsäure entsteht und ein karamelinartiges Produkt zurückbleibt, ferner die Alkalischmelze des Lignins, welche reichlich Protokatechusäure und (aus dieser) Brenzkatechin liefert, endlich das Entstehen von Vanillin bei der Alkalikochung von Sulfitablaugen und aus der Schwarzlauge der Natronzellstoffabrikation weisen darauf hin, daß der überwiegende Anteil des Fichtenlignins aromatischen Baues ist und eine Substanz enthält, welche die in der Natur so bevorzugte 1-3-4-Stellung der Substituenten des Benzolkerns besitzt. Bei der Sublimation des Lignins dürfte intramolekulare Wasserabspaltung aller Wahrscheinlichkeit mitspielen. Nun

erfolgt aber Wasserabspaltung durch Erhitzen am leichtesten, wenn der austretende Sauerstoff und Wasserstoff durch 5 oder 6 Kohlenstoffatome getrennt sind.[32] In der Glukose liegt eine derartige Verbindung vor und da ferner die Entstehung von Formaldehyd festgestellt wurde, der Sublimationsrückstand durchaus karamelinartige Eigenschaften aufweist, Fehlings Reagenz stark reduziert usw., so ist der Gedanke an Glukose, somit an eine glukosidartige Bindung des aromatischen Anteiles sehr naheliegend. Die Elementaranalyse des Rückstandes ergab im Mittel 53·25 % C und 3·44 % H. In Anbetracht des gleichzeitigen Vorhandenseins mehrerer Prozente Penlosan, bzw. deren Anhydrisierungsprodukte, kann der Wasseraustritt annähernd zu 2 bis 3 Molekülen H_2O angenommen werden. Wenn wir uns vor Augen halten, daß im Kambialsaft der Hölzer, besonders aber der Koniferen, das Glykosidkoniferin stets reichlich enthalten ist, dessen Reaktionen denen der verholzten Substanz ganz analog sind,[33] daß ferner Koniferin bei kurzer Behandlung mit Säuren und Auswaschen derselben den gleichen Farbenumschlag wie Lignin ergibt (grauviolett in lachsrot), daß es mit der gleichen, braunvioletten Farbe in Trichloressigsäure löslich und durch Wasser wiederum fällbar ist und daß Koniferin schließlich bei der Sublimation, unter Entwicklung des gleichen typischen Holzgeruches, dieselben Produkte, Vanillinsäure und Vanillin, liefert (vgl. Fig. 11 und 12, 50- und 190fach vergrößert), so gewinnt diese Annahme außerordentlich an Wahrscheinlichkeit. — Das Koniferin stellt einen substituierten Allylalkohol dar und in der Tat bildet auch der Allylalkohol bei der Sulfitkochung [34] in analoger Weise Lignosulfosäuren. Auch das Koniferin bildet, wie ich feststellen konnte, ähnliche Lignosulfosäuren.[35] Wir müssen hier Anlagerung von schwefliger Säure an die Doppelbindung des Aglykons und teilweise Oxydation der Seitenkette zu Aldehyd mit labiler Anlagerung von schwefliger Säure annehmen.

---

[32] Vergl. E. Hjelt, „Die intramolekulare Wasserabspaltung bei organischen Verbindungen", Helsinki-Suomi.

[33] Vergl. diesbezüglich F. Höhnel, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch., LXXVI, I, 704; besonders aber A. Molisch, „Ueber ein neues Coniferin-Reagens", B. bot. Ges., 1886, S. 301 ff.

[34] P. Klason, Brennstoffchemie, 2, 137 (1921).

[35] Vergl. P. Klason, Schriften des Vereines der Zellstoff- und Papierchemiker, Heft 2, S. 14.

Zusammenfassend hätten wir uns also vorzustellen, daß das im Lebensprozesse der Pflanze gebildete Koniferin, analog wie der Koniferylalkohol, polymerisiert wird und der entstandene hochmolekulare Körper, ausgeflockt, einen auf der Zellulose adsorbierten, als irreversibles Hydrogel zu bezeichnenden Komplex bildet, den wir mit dem Hauptteil des Lignins identifizieren können. Ein geringer Teil noch unpolymerisierten Koniferins der Pflanze erscheint gleichzeitig mit dem polymeren Körper hartnäckig adsorbiert und gibt in seiner feinen Verteilung die intensiven Farbenreaktionen des Lignins. Schon F. v. Höhnel faßte seinerzeit das Hauptresultat histochemischer Untersuchungen über das Koniferin mit den Worten zusammen: „Die Grünfärbung (aller verholzten Membranen mit Phenol-Salzsäure A. d. V.) im direkten Sonnenlichte ist aber das Resultat einer doppelten Reaktion; teils wird sie von dem Lignin selbst, teils von Koniferin bewirkt. Dies letztere ist möglicherweise ein konstanter Begleiter des Holzstoffes.“ Aehnlich tritt im Zuckerrohr — vom kolloidchemischen Moment abgesehen — der Baustein-Glukose als ständiger Begleiter der Saccharose auf.[36]

Ueber die Sublimation des Fichtenlignins wäre, von dem dargelegten Standpunkt aus, folgendes zu sagen: Der Zuckeranteil des polymerisierten Koniferins[37] gibt beim Erhitzen Wasser ab und geht dabei, wie erwähnt, in karamelinartige, wasserunlösliche Produkte über, wobei auch, wahrscheinlich über Oxymethylfurol, Formaldehyd abgespalten wird. Die Bindung zwischen Kohlehydrat und Aglykon wird durch Anlagerung des Wassers gelöst und der solcherart freiwerdende Koniferylalkohol zu Vanillin (— Vanillinsäure) und Essigsäure oxydiert.[38] F. Tiemann[39] erwähnt, daß sich neben Vanillin auch „schmierige Produkte“ bilden, „die in keiner Weise zur weiteren Untersuchung einladen“. — Inwieweit die Prozentzahlen, welche bei der Elementaranalyse eines möglichst schonend dargestellten Fichtenlignins erhalten werden, mit denen verglichen

[36] Vergl. F. A. F. C. Went, Ondergoekingen omtrent de chem. physiologie van het Suikerriet. Archief voor de Javasuikerindustr., Soerabaia 1896, IV., S. 525.

[37] Ueber Entpolymerisation hochmolekularer Verbindungen beim Erhitzen, vergl. H. Staudinger, „Anleitung zur organischen qualitativen Analyse“, S. 14; Berlin 1923.

[38] F. Tiemann, B. 11, 668.

[39] B. 18, 3487.

werden dürfen, die sich aus der Formulierung der Hauptmenge des Lignins als $(Koniferin)_n$ mit weiterer Berücksichtigung einiger Prozente Pentosan, die daneben vorhanden sind, errechnen lassen, und warum dies nicht der Fall ist, wurde an anderer Stelle behandelt, worauf hier nur kurz verwiesen werden kann.[40] Aus der Vergleichung ergibt sich nämlich, daß ein Teil des Glykosides bei der Darstellung aus Holz durch die rauchende HCl derart gespalten wird, daß der Zucker in Lösung geht und das Aglykon, welches unter dem Einfluß der Säure polymerisiert wird, im Lignin angereichert werden muß. Quantitative Untersuchungen bezüglich der Zuckerbildung aus Holz, Lignin und Zellulose bei Behandeln mit rauchender Salzsäure sind aus verschiedenen Gründen wenig beweisend, hauptsächlich deshalb, weil Holz außer Zellulose noch andere Polysaccharide enthält und die Holzzellulose in anderer physikalischer Form vorliegt.

Es sei hier noch erwähnt, daß auch Stärke, verschiedene Gerbstoffe usw. in guter Ausbeute Sublimate liefern. Wie die Abbildung 24 (Sublimat 50 fach vergrößert) zeigt, entsteht aus Stärke ein schön kristallisierender Körper, der indessen noch nicht weiter untersucht wurde. Es wäre gewiß interessant, durch Identifizierung der Sublimate die Ansichten der Forscher über das Stärkemolekül[41] bestätigen zu können. Insbesondere glaube ich jedoch, daß die Methode zur näheren Untersuchung des aromatischen Bestandteiles der verschiedenen Gerbstoffe geeignet sein dürfte. Ein hierorts untersuchtes Tanninpräparat ergab bei der Sublimation hervorragend schöne Kristalle in sehr reichlicher Ausbeute (Fig. 22, 50 fach vergrößert).

Vielleicht erweckt die vorliegende Arbeit Interesse an der Untersuchung solcher hochmolekularer Substanzen, welche den im Laboratorium verwendeten chemischen Arbeitsweisen vielfach hartnäckigen Widerstand leisten. — R. Kempf, ein begeisterter Vorkämpfer der Sublimationstechnik, schreibt als Abschluß eines längeren, dem Sublimieren gewidmeten Artikels[42] folgendes: „Nicht Chemiker, sondern Aerzte, Pharmazeuten, Botaniker, Pflanzenphy-

---

[40] Karl Kürschner, Mitteilungen des Hauptvereines deutscher Ingenieure in der tschechoslowakischen Republik, 3. Heft (1925).

[41] Vergl. Amé Pictet, „Recherches sur l'amidon", C. R. Soc. Phys. et d'Hist. nat., Genève 1921; 38, 108—110.

[42] Houben-Weyl, „Die Methoden der organischen Chemie", 2. A., S. 635.

siologen haben bisher der so überaus eleganten und exakten Methode das Hauptinteresse zugewandt. Möge sich die Mikrosublimation in Zukunft auch unter den Chemikern Freunde erwerben." — Man kann sich diesem Wunsche nur anschließen.

Meinem Chef, Prof. M. Hönig, durch dessen gütiges Entgegenkommen die vorliegende Arbeit ermöglicht wurde, ebenso dem Vorstande des botanisch-warenkundlichen Institutes unserer Hochschule, Prof. Dr. O. Richter, welcher mir vielfache Ratschläge auf pflanzenphysiologischem Gebiete erteilte und wertvolle Präparate überließ, bin ich zu großem Danke verpflichtet. Bei der Herstellung einiger Mikrophotographien wurde ich vom Chemiker Kober bestens unterstützt.

Ueber die Fortschritte der Mikrochemie.*

II. Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1911 und 1912.

Von F. Emich.

(Fortsetzung.)

Zu den Mikrowagen übergehend, wollen wir zuerst auf das zusammenfassende Referat von W. Lenz[21] verweisen. Gray und Ramsay[22] haben die Mikrowage von Steele und Grant weiter verbessert, so daß die Empfindlichkeit nunmehr 2×10^{-6} mg beträgt. Es war ihnen möglich, das spez. Gew. der Radium-Emanation („Niton") zu bestimmen, von der bloß eine Menge von 0,1 cmm im Gewichte von weniger als $^1/_{1000}$ mg zur Verfügung stand. Dabei ergab sich ein Molekulargewicht von 218, das mit der Zerfallstheorie in gutem Einklang steht. (Nebenbei sei bemerkt, daß auch Siedepunkt und kritische Temperatur an derart kleinen Mengen festgestellt werden konnten.) Jul. Donau[23] hat einige Abänderungen an der Nernstwage angebracht. Der Glasbalken erhielt an der linken (Zeiger-) Seite ein Glaskügelchen als Gegengewicht, an Stelle des Gehänges rechts wurde ein Wollastondraht von 0,01 mm Durchmesser angeschmolzen, der das Häkchen trägt, an welchem die Last aufgehängt wird. Das Waggehäuse wird mittels einer Paraffin-Wachsmischung abgedichtet und der Innenraum mittels Aetzkalk getrocknet. Zum Hineinbringen der zu wägenden Schälchen dient ein langstieliger Metallöffel, den man durch ein in der rechten Gehäusewand eingeschnittenes kreisrundes Loch einführt, letzteres kann durch eine aufgeschliffene, leicht verschiebbare Glasplatte verschlossen werden. Die meisten dieser Abänderungen haben sich dauernd bewährt, nur verwende ich jetzt statt des Wollastondrahtes einen Quarzfaden.[24] Fritz Pregl[25] benutzt für seine quantitativen Mikroanalysen im Sinne eines von mir gemachten Vorschlages[26] eine kleine Analysenwage von Wilh. H.

* Mikrochemie II, 52, 193.

[21] Apoth.-Ztg., Bd. 27, S. 189, 200, 209.

[22] Proc. Roy. Soc. A., Bd. 84, S. 536.

[23] Monatsh. Chem., Bd. 32, S. 1115; Lehrbuch, S. 13.

[24] Ueber neuere Erfahrungen mit Nernstwagen und einige Abänderungen an diesen soll in Kürze an anderer Stelle berichtet werden.

[25] Abderhaldens Handbuch V, S. 1307.

[26] a. a. O., S. 29.

F. Kuhlmann, Hamburg, welche bis zu einer Maximalbelastung von 20 g $^1/_{100}$ mg mit konstanter Empfindlichkeit angibt. Bei Beobachtung einer Reihe von Umkehrpunkten ist die Wägung nach Pregl sogar auf ± 0,001 mg sicher. Die Wage besitzt einen massiven Messingbalken von 7 cm Länge, die Spitze des Zeigers spielt vor einer feinen Skala, die mittels eines Zylinderspiegels vergrößert wird. Daß bei derart feinen Wägungen zahlreiche Vorsichtsmaßregeln einzuhalten sind, versteht sich. Wir können sie im einzelnen nicht anführen, sondern bemerken nur, daß zum Beispiel bei Glasgeräten keine vollständige Trocknung der Außenflächen angestrebt wird, die nur schwer zu erreichen ist. Pregl wägt die Objekte im Gegenteil mit einer Wasserhaut, die sich durch feuchtes Abwischen usw. verhältnismäßig leicht reproduzieren läßt. — An mehr oder weniger neuen Instrumenten erwähnen wir die folgenden drei: 1. G. Urbain[27] hat eine Wage konstruiert, welche in erster Linie rasch aufeinanderfolgende Wägungen von Substanzen gestatten soll, die ihr Gewicht beständig, zum Beispiel durch Abgabe von Gasen, verändern. Das Prinzip besteht im Ersatz des Gewichtes durch die mittels einer Solenoids bewirkte Anziehung einer magetisierten Nadel, die vertikal an einem Ende des Balkens aufgehängt ist. Die am anderen Ende befindliche Schale bewegt sich zum Beispiel in einem elektrischen Ofen. Die Wage ist aus Glas oder Quarz konstruiert, die Schneiden bestehen aus Platin; die Empfindlichkeit ist von der Größenanordnung $^1/_{100}$ mg. Ich glaube, daß der Gedanke Urbains sich auch zur Konstruktion weit feinerer Wagen verwerten ließe. 2. Die Firma Hartmann und Braun A. G., Frankfurt a. M., bringt neuestens[28] direkt zeigende Torsionsfederwagen in den Handel, von welchen das empfindlichste Modell 0 bis 4 (bezw. 2 bis 6) mg mit einer Genauigkeit von etwa 0,01 mg zu wägen erlaubt. Die Wagen, welche bereits Eingang in die Laboratorien gefunden haben,[29] arbeiten außerordentlich rasch, „bei geschultem Personal ist eine Stundenleistung von 400 bis 600 Wägungen zu erreichen" und dürften u. a. für Rück-

[27] Compt. rend., Bd. 154, S. 347; Chem.-Ztg. 1912, S. 438; vgl. Knut Angström, Oefersigt af Kongl. vetenskaps-akademiens förhandlingar. Femtion deandra årgånden. Stockholm 1895, 643.

[28] Vergl. z. B. die Druckschrift „Im Laboratorium", herausg. von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW. 40, April 1913, S. 211. Z. angew. Ch. 28, 54 (1915).

[29] J. Bang, Biochem. Ztschr., Bd. 49, S. 19.

standsbestimmungen, bei welchen keine extreme Genauigkeit verlangt wird, recht brauchbar sein. 3. Ich selbst benutze zu Vorlesungszwecken eine Projektionsfederwage,[30] welche demnächst genauer beschrieben werden soll, und welche bei einer Empfindlichkeit von etwa 0,02 mg die Wägung von 20 bis 30 mg Substanz erlaubt. Eine etwa notwendige Tara kann jedoch weit größer sein. — Ueber Dichtebestimmungen nach der Schwebemethode ist nicht viel zu berichten. Wir erwähnen die Arbeit von J. L. Andrae,[31] welcher eine, wie mir scheint, sehr beachtenswerte Verfeinerung der Methode angibt, und die Abhandlung von H. E. Merwin,[32] in welcher u. a. die Benutzung der Rohrbachschen Lösung (Bariumquecksilberjodid) neuerdings empfohlen wird. Auch zu praktischen Zwecken ist die Methode kürzlich angeraten worden: um die Dichte der Milch rasch und an sehr kleinen Proben zu bestimmen, stellen A. Kreidl und E. Lenk[33] Gemische von z. B. Benzol und Chloroform her, in welchen sie den fraglichen Tropfen zum Schweben bringen. E. Bellmer[34] wendet das Verfahren auf Oele an und benutzt als Vergleichsflüssigkeit eine Wasser-Alkoholmischung.

B. Druck. Ueber Molekulargewichtsbestimmungen gelöster Stoffe liegen kaum neue Publikationen vor, doch teilte mir Prof. Dr. Pregl privatim mit, daß es ihm gelungen sei, derartige Bestimmungen neuestens unter Anwendung von etwa 15 mg Substanz auszuführen.

C. Wärme. Zum Erhitzen kriechender Tropfen benutzt W. Lenz[35] eine ebene Kupferplatte, die 4 mm dick, 16 cm lang und 6 cm breit ist. An den vier Ecken ist sie mit kreisrunden Durchbohrungen von 1 cm Durchmesser versehen, deren Ränder von den nächsten Kanten gleichfalls 1 cm entfernt sind. Den zu erhitzenden Objektträger bringt man derart auf die am Kochring

[30] Bayer. Ind.- u. Gewerbeblatt 1913, Nr. 6, S. 51, woselbst auch ein paar neue Projektions-(Vorlesungs-)Versuche angegeben sind. Ueber weitere derartige Versuche vergl. auch noch z. B. Lehrbuch, S. 16, 29, 39, 48, 85, 99, 154, 155, 158.

[31] Ztschr. physikal. Chem., Bd 76, S. 491; Chem.-Ztg. Repert, 1911, Seite 401.

[32] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 1, S. 524.

[33] Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 578.

[34] Biochem Ztschr., Bd. 35, S. 166.

[35] Ztschr. anal. Chem. 1913, Bd. 52, S. 90; Chem.-Ztg. Repert, 1913, Seite 89.

liegende Platte, daß sich der Tropfen über der Mitte einer Durchbohrung befindet. Für die Destillation kleiner Flüssigkeitsmengen kommen außer den von H. Behrens[36] angegebenen Kügelchen und meinem Mikrodestillierapparat[37] noch die Vorrichtungen von A. Gawalowski[38] in Betracht, auf welche hiermit verwiesen sei. Hat man die Aufgabe, kleine Gasmengen abzuscheiden, welche in größeren Flüssigkeitsmengen gelöst sind, so sind im allgemeinen gleichfalls besondere Vorrichtungen erforderlich. In den meisten Fällen handelt es sich um die Bestimmung von Salzsäure oder Ammoniak; zu ersterem Zweck dient zum Beispiel das Destillationskölbchen von R. Zsigmondy und R. Heyer,[39] zu letzterem Zwecke dienen die Apparate von F. Pilch[40] und F. Pregl.[41] Pregl treibt das Ammoniak durch Einleiten von Wasserdampf aus und leitet das Gas durch eine Röhre von undurchsichtigem Quarz in das Titrierkölbchen (s. u.). — Von den Methoden der Schmelzpunktbestimmung interessiert uns das Verfahren von H. Stoltzenberg,[42] welcher kristallinisch-flüssige Körper in der Weise erhitzt, daß er in das Schmelzpunktröhrchen einen dünnen Glasstab einführt, der oben horizontal umgebogen ist. Es entsteht dann eine kapillare Schicht, an der man die einzelnen Phasen ebensogut wie zwischen Objektträger und Deckglas beobachten kann. Auch intramolekulare Umlagerungen, Polymerisierungen usw. lassen sich so feststellen. Auf die Schmelzpunktbestimmung unter dem Mikroskop nach Marshal P. Cram[43] sei gleichfalls verwiesen. Einen elektrisch heizbaren Schlitten zum Studium der flüssigen Kristalle empfiehlt Cottrell;[44] O. Lehmann hat sich eine Vorrichtung zur thermischen Analyse von chemischen Präparaten

[36] Anleitung z. mikrochem. Analyse, 2. Aufl., S. 140.

[37] Lehrbuch, S. 127.

[38] Ztschr. anal. Chem. 1910, Bd. 49, S. 744; Chem.-Ztg. Repert. 1910, Seite 609.

[39] Ztschr. anorg. Chem. 1910, Bd. 68, S. 169; Chem.-Ztg. Repert. 1910, Seite 573.

[40] Lehrbuch, S. 10.

[41] Abderhaldens Handbuch V, S. 1344.

[42] Ztschr. physikal. Chem. 1911, Bd. 77, S. 73; Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 421.

[43] Journ. Amer. Chem. Soc. 1912, Bd. 34, S. 954; Chem.-Ztg. Repert. 1912, S. 589.

[44] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 2, S. 2002.

mittels des Mikroskops patentieren lassen.[45] Einer Anwendung der Methoden O. Lehmanns begegnen wir in der Arbeit Stobbes[46] über Zimtsäuren.

Ueber Mikrosublimation liegen beachtenswerte Mitteilungen in größerer Anzahl vor. O. Tunmann,[47] dessen Abhandlungen wichtig sind, weil sie die vielseitige Anwendbarkeit der Sublimationsmethoden beweisen, unterscheidet mit Rücksicht auf die Ausführung vier Gruppen von Arbeitsweisen, nämlich: 1. Erhitzen der freiliegenden Substanz bis zur Dampfentwicklung, Auffangen der Dämpfe durch einen in der Hand bereitgehaltenen Objektträger,[48] 2. Sublimation im geschlossenen Raum,[49] 3. Sublimation zwischen zwei Objektträgern, 4. Sublimation im luftverdünnten Raum. Das unter 3. genannte Prinzip verwertet Tunmann, indem er auf eine Asbestplatte von 12 × 12 cm und 2 mm Dicke ein kleines Stückchen (1/4) eines Objektträgers bringt und die Substanz darauflegt. Ungefähr 2 bis 3 cm davon entfernt liegt ein Holzstäbchen (das Verfahren ist zunächst für Alkaloide bestimmt) von 3 bis 4 mm Höhe und 6 bis 8 cm Länge. Es dient zur einseitigen Unterstützung des Objektträgers, auf welchem das Sublimat gesammelt werden soll, der, am anderen Ende auf der Asbestplatte ruhend, infolgedessen schief liegt. Die Asbestplatte selbst ruht auf einem Heizring; als Heizquelle dient eine Spiritusflamme von 2 bs 5 cm Höhe. Um mehrere Sublimate zu gewinnen, wird der obere Objektträger öfter gewechselt. Ersetzt man die Asbestplatte durch eine niedere Asbestkammer, so kann man in dieser ein Thermometer anbringen.[50] Das unter 4. genannte Prinzip[51] kommt unter anderen in dem von Rob. Eder[52] erdachten Apparat zur Anwendung. Er besteht aus einer kurzen, weiten Proberöhre, die am Boden ein Näpfchen, das

---

[45] D. R. P. 230010 vom 26. 4. 1910; Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 93.

[46] Ber. d. chem. Ges. 1911, Bd. 44, S. 2739; Chem.-Ztg. Repert. 1912, Seite 25.

[47] Beiträge z. angewandten Pflanzenmikrochemie, Apoth.-Ztg. 1912, Nr. 52/54; vergl. den speziellen Teil.

[48] Lehrbuch, S. 20.

[49] Behrens, Mikrochem. Technik, S. 14.

[50] Vergl. auch noch L. Rosenthaler, Chem Zentralbl. 1911, Bd. 2, S. 797.

[51] Vergl. Lehrbuch, S. 136.

[52] Ueber die Mikrosublimation von Alkaloiden im luftverdünnten Ramu. Diss, Zürich 1912. Chem.-Ztg. 1912, S. 1207.

heißt, einen ebenfalls eprouvettenartigen Ansatz von etwa 5 mm innerer Weite und 1 cm Höhe trägt, auf dessen Boden man die Substanz bringt. Zum Auffangen des Sublimats dient ein (rundes) Deckgläschen, das am Boden der weiten Röhre liegt und das Näpfchen bedeckt. Das Erhitzen besorgt man mittels eines mit Thermometer versehenen Flüssigkeits-(Schwefelsäure-)Bades, das Evakuieren mittels der Wasserstrahlpumpe. Unmittelbar über dem Deckglas befindet sich die Kugel eines Thermometers, das die Temperatur des Sublimationsraumes annähernd angibt; für einen Versuch genügen etwa 0,5 mg, oft auch viel weniger, zum Beispiel hat Eder noch mit $^1/_{100}$ mg Morphin ein gutes Sublimat erhalten. Die Edersche Arbeit enthält eine Reihe von Abbildungen der Sublimate. An dieser Stelle sei auch der Mikroskop-Druckofen von H. E. Boeke[53] erwähnt, während auf die zahlreichen Untersuchungen über Silikatschmelzen im einzelnen nicht eingegangen werden kann. — Eine neue Form des Differentialmikrokalorimeters von A. V. Hill[54] sei gleichfalls angeführt; sie dient zum Messen der Wärmeentwicklung physiologischer, bakteriologischer oder fermentativer Prozesse. Im Bereich der tiefen Temperaturen sind namentlich die Arbeiten von W. Wahl[55] interessant, durch welche die optischen Eigenschaften des festen Argons usw. festgestellt wurden.

D. Kapillaritätserscheinungen. Ueber den gegenwärtigen Stand der Capillaranalyse hat I. Traube eine Zusammenstellung im Abderhaldenschen Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden[56] veröffentlicht, welche zunächst die umfangreichen Arbeiten Fr. Goppelsroeders erwähnt, der indes wesentlich nur die qualitative Seite der Erscheinungen, das heißt, den kapillaren Aufstieg von Flüssigkeiten in Papier berücksichtigte. Mit diesem Gebiete haben sich in der neuesten Zeit namentlich auch Skraup[57] und seine Mitarbeiter beschäftigt.[58]

[53] Neues Jahrbuch f. Mineralogie 1912, Bd. 1, S. 91; Chem. Zentralblatt. 1912, Bd. 2, S. 1001.

[54] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 1, S. 390.

[55] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 2, S. 1801; 1913, Bd. 1, S. 1087.

[56] Bd. V., S. 1357; vergl. auch Kolloidchem. Beihefte Bd. 3, S. 237; Ber. d. chem. Ges. 1911, Bd. 44, S. 556; Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 201.

[57] Monatsh. Chem. Bd. 30, S. 675, 773; Bd. 31, S. 753, 1067; Bd. 32, S. 353; vergl. auch Naima Sahlbom, Kolloidchem. Beihefte, Bd. 2, S. 79; Fr. Fichter, Koll. Ztschr. Bd. 8, S. 1.

[58] Vergl. auch J. Grüß, Die Kapillarisation zur Unterstützung mikrochemischer Arbeiten; Abderhaldens Handbuch VI, S. 239, ferner

Das Prinzip der I. Traubeschen Arbeitsweise besteht wesentlich in der Bestimmung der Tropfenzahl einer gegebenen Lösung, welche Zahl durch passende Zusätze, von denen oft minimale Mengen ausreichen, beeinflußt wird. Hierzu dienen besondere Apparate, zum Beispiel das „Stalagmometer" oder, wenn es sich um recht kleine Flüssigkeitsmengen handelt, das „Viskostagonometer". Da die Tropfenzahl ein Maß für die Oberflächenspannung ist, kann auch diese Konstante mittels eines solchen Tropfapparates mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Daß die Methode eine sehr empfindliche ist, geht aus der Tatsache hervor, daß sich zum Beispiel die Gegenwart von $^1/_{3000000}$ Quecksilberchlorid in einer Lösung von Nachtblau schätzungsweise bestimmen läßt. Aehnlich verhalten sich viele organische Gifte; überhaupt hat Traube vor allem die Anwendung seiner Methoden auf Probleme der Physiologie und Medizin im Auge. Ueber Apparate zum Tropfenzählen vergleiche noch G. F. White[59] und Kunz-Krause.[60]

E. Das elektrochemische Verhalten der Stoffe kommt bei speziell mikrochemischen Untersuchungen noch immer relativ selten in Anwendung; vielleicht genügt es, wenn wir auf zwei Untersuchungen aufmerksam machen: A. Grumbach[61] zeigte, daß man außerordentlich kleine Substanzmengen (Kaliumbichromat in der Verdünnung $1 : 0{,}66 \times 10^8$) auf elektrometrischem Wege nachweisen kann, und R. Höber[62] bestimmte das Leitungsvermögen des Inhalts der roten Blutkörperchen, doch handelt es sich im letzteren Fall nicht um eigentliche Mikrobestimmungen.

F. Die optischen Eigenschaften. Lumineszenzanalyse nach H. Lehmann. Um in bequemer Weise ein von sichtbarem Licht freies Ultraviolett ($\lambda = 300-400\ m\mu$) zu erhalten, benutzt H. Lehmann[63] einen Lichtbogen zwischen

---

A. Kreidl und E. Lenk (Kapillarversuche und Milch); Pflügers Archiv, Bd. 141, S. 541; Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 578, auch R. E. Liesegang (Kolloidchemie der Haut), Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 1, S. 89.

[59] Biochem. Ztschr., Bd. 37, S. 482.

[60] Chem.-Ztg. 1912, S. 15.

[61] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 1, S. 1354.

[62] Nernst-Festschrift, S. 196; Ueber Bestimmung kleiner SO_2-Mengen auf elektrochemischem Wege, s. Kullgren, Archiv für kemi, min. och geol., Bd. 4, Nr. 31.

[63] Physikal. Ztschr., Bd. 11, S. 1039.

„Kohlen für Eisenlicht", konzentriert die Strahlen mittels einer Quarzlinse (oder deren zwei) und filtriert sie mittels eines Filters, das aus einer Kupfervitriollösung besteht, die sich in einer Küvette aus Jenaer Blauuviolglas befindet; ein mit Nitrosodimethylanilin imprägniertes Gelatinehäutchen bildet den dritten Teil der absorbierenden Schicht. Neuestens verwendet Lehmann eine ganz kleine Bogenlampe (3 bis 10 Amp.), die nebst dem eben erwähnten optischen Apparat in einem lichtdichten Gehäuse eingeschlossen ist, aus dem die Strahlen durch eine kreisrunde Oeffnung austreten. Läßt man sie auf verschiedene Körper auffallen, so zeigen sich oft äußerst intensive Lumineszenzerscheinungen. Auch die Lumineszenzspektra können mit einem kleinen Handspektroskop bequem beobachtet werden, das an Stelle des Spaltes eine Zylinderlinse besitzt. In chemischer Hinsicht ist es wichtig, daß reine Stoffe oft kein Lumineszenzphänomen zeigen; dieses wird vielmehr (wie bei den Leuchtsteinen) erst durch sehr kleine Mengen von Verunreinigungen zustande gebracht. Ottomar Wolff[64] fand zum Beispiel daß die schon von Lehmann beobachtete Leuchterscheinung bei Pottasche durch Spuren von Schwefelkalium hervorgerufen wird, und Analoges gilt für Soda. Beim Sublimat ist Kalomel die wirksame Verunreinigung, die sich schon beim Sublimationsprozeß in genügender Menge bildet. Auch viele tierische Gewebe fluoreszieren kräftig, wie H. Lehmann und später Stübel[65] beobachtet haben. Th. Liebisch[66] und E. Engelhardt[67] prüften eine Reihe von Mineralien mittels der Lehmannschen Apparatur, und ersterer fand namentlich bei einigen Sodalithen, bei Hauyn und bei manchem Nosean schöne Leuchterscheinungen, ebenso bei grünen Troostiten und vielen Willemiten; in den beiden letzteren Fällen konnte eine Abhängigkeit der Lumineszenz von der chemischen Zusammensetzung nicht nachgewiesen werden. — Uebrigens können derlei Leuchterscheinungen bekanntlich durch die verschiedensten Energieformen ausgelöst werden, man vergleiche zum Beispiel die Arbeiten von Pocchettino.[68] Eine wichtige Ver-

---

[64] Chem.-Ztg. 1912, S. 197, 1039.

[65] Pflügers Archiv, Bd. 142, S. 1, nach Großmanns Fortschritte d. Chemie usw., V., S. 190.

[66] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 1, S. 1330.

[67] Lumineszenzerscheinungen der Mineralien im ultravioletten Licht, Diss., Weida i. Th., 1912.

[68] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 2, S. 1603.

feinerung der besprochenen Methoden bedeutet die Erfindung des Lumineszenz-(Fluoreszenz-)Mikroskops, das von H. Lehmann[69] auf der Naturforscherversammlung in Münster vorgeführt wurde. Die mikroskopischen Präparate werden hierbei durch einen Kondensor aus Quarz mit den unsichtbaren, kurzwelligen Strahlen beleuchtet und dadurch zu sehr starker Fluoreszenz gebracht. Das so selbstleuchtend gemachte Objekt wird mit einem gewöhnlichen Mikroskop beobachtet. Der wichtigste Teil ist das „Deckgläschen", das drei Bedingungen zu erfüllen hat: Erstens muß es die ultravioletten Strahlen völlig absorbieren, da sonst die Fluoreszenz der Mikroskoplinsen das Bild verschleiern würde. Zweitens muß das Deckglas alles sichtbare Licht durchlassen, und drittens darf es selbst nicht fluoreszieren. In dem neuen Instrument kommen bisweilen die wundervollsten Farben zustande, die aus dem völlig dunkeln Hintergrund herausleuchten. Die verschiedensten Objekte können untersucht werden, wie Dünnschliffe, Schnitte durch Pflanzenteile, lebende Infusorien und kleine Pflanzen, endlich Chemikalien. Selbst in den reinsten chemischen Präparaten lassen sich oft im Lumineszenzmikroskop geringe Spuren von Verunreinigungen sicher nachweisen.

Ultramikroskopie. Eine Abhandlung von C. Thomae[70] gibt Winke für die Ausführung ultramikroskopischer Untersuchungen. Weitere Arbeiten betreffen einerseits Gele und Gallerten, anderseits das Goldhydrosol, das noch immer eine Fundgrube für den Kolloidchemiker abgibt. In ersterer Hinsicht erwähnen wir die Untersuchungen von R. Zsigmondy, der sich, nebenbei bemerkt, durch die Herausgabe seiner Kolloidchemie[71] ein besonderes Verdienst erworben hat. Er stellte auf ultramikroskopischem Wege am Kieselsäuregel fest,[72] daß dessen Bau im wesentlichen ein amikroskopischer ist. Die Bütschlische Wabenstruktur stellt keineswegs die wahre Struktur des Gels dar, sondern

---

[69] Chem.-Ztg. 1912, S. 1095; vergl. auch K. Reichert (Das Fluorescenz-Mikroskop), Physikal. Ztschr. 1912, S. 1010; Heimstädt, Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 28, S. 330; Tswett, Chem. Zentralblatt 1912, Bd. 1, S. 1019; Wychgram, Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. Bd. 29, S. 364.

[70] Chem. Zentralbl. 1911, Bd. 2, S. 1402.

[71] Leipzig 1912.

[72] Ztschr. anorg. Chem., Bd. 71, S. 356; Chem.-Ztg. Repert. 1911, Seite 465.

ein Bild von einer gröberen Heterogenität der Anhäufung von Flüssigkeit in einem ganz von amikroskopischen Hohlräumen durchsetzten Konglomerat von Kieselsäureamikronen. Die amikroskopischen Hohlräume müssen untereinander im Zusammenhang stehen. Unter Voraussetzung der Gültigkeit der Kapillargesetze für sehr feine Kapillaren berechnet sich für eine Dampfdruckerniedrigung von 6 mm der Durchmesser der Hohlräume im Kieselsäuregel zu etwa 5 mμ, welche Feinheit mit dem optischen Verhalten durchaus im Einklang steht. Auch die Abhandlungen von W. Bachmann[73] und P. v. Weimarn[74] seien an dieser Stelle zitiert. Ueber die Hydrosole des Goldes arbeiteten auch The Svedberg und K. Inouye[75] sowie A. Galecki.[76] Erstere setzten die The Svedbergschen Untersuchungen fort und schließen u. a., daß für die Hydrosole des Goldes die als „Teilchen" aufgefaßten Gebilde im allgemeinen von der sphärischen Gestalt erheblich abweichen dürften und vielleicht aus kleineren Einheiten zusammengesetzt sind. Weiter haben wir I. Amanns Untersuchungen[77] über die Umwandlung des rhombischen in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels in die unlösliche Modifikation zu erwähnen. Auch mit anderen Lösungsmitteln wurde experimentiert. Die wässerigen Lösungen von Polysulfiden und von Natriumhydrosulfid sind gleichfalls lichtempfindlich, nicht oder kaum hingegen die von Natriumthiosulfat. Weitere Untersuchungen betreffen das Verhalten der Jodlösungen[78] und anderes mehr. Bemerkenswert sind endlich noch die Arbeiten über Brownsche Bewegung in Gasen; den Einfluß des Druckes studierte de Broglie,[79] den Einfluß der Temperatur M. Seddig.[80] Das Ergebnis der Untersuchungen ist deshalb wertvoll, weil es in guter Uebereinstimmung mit den Folgerungen aus den kinetischen Vorstellungen steht. — Für den Nahrungs-

[73] Ztschr. anorg. Chem., Bd. 73, S. 125.

[74] Ztschr. Chem. Ind. Koll., Bd. 11, S. 239.

[75] Ebenda 1911, Bd. 9, S. 49, 153; Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 646; 1912, S. 135.

[76] Ztschr. anorg. Chem. 1912, Bd. 74, S. 174; Chem.-Ztg. Repert. 1912, Seite 327.

[77] Ztschr. Chem. Ind. Koll., Bd. 8, S. 197.

[78] Koll. Beihefte, Bd. 3, S. 337; Ztschr. Chem. Ind. Koll., Bd. 8, S. 11.

[79] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 1, S. 703.

[80] Ztschr. anorg. Chem., Bd. 73, S. 360; s. auch S. Lifschitz, Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 1, S. 1417, 1945.

mittelchemiker könnten die Arbeiten von G. Wiegner[81] (Ultramikroskopische Untersuchungen über Milch), von I. Amann,[82] von Aumann[83] (Zählung von Wasserbakterien) und von R. Dage[84] (über Weinuntersuchung) Interesse haben.

G. Schließlich mögen noch einige besondere Methoden berührt werden, die im vorstehenden nicht gut Platz finden konnten. I. I. Thomson[85] hat wohl zuerst den Gedanken ausgesprochen, die Ergebnisse der Kanalstrahlenforschung zur Atomgewichtsbestimmung zu verwerten. „Damit wäre ein analytisches Hilfsmittel von einer Feinheit gewonnen, wie es die Spektralanalyse nicht entfernt liefern kann, ... indem die untere Grenze der Empfindlichkeit tatsächlich das einzelne Atom ist." — R. W. Wood[86] findet in seiner „Resonanzlampe" ein außerordentlich feines Mittel, um Spuren von Quecksilberdampf zu entdecken; beispielsweise war in einer Kugel, in der sich ein Tropfen Quecksilber befunden hatte, nach Reinigung mit Wasser und Salpetersäure und Durchblasen eines Luftstroms die Anwesenheit des Metalls noch deutlich an dem photographischen Schatten zu erkennen, den die Kugel warf, wenn sie sich vor der Lampe befand. — E. Ebler[87] benutzte das selektive Adsorptionsvermögen, welches gewissen Kolloiden, zum Beispiel der Kieselsäure, gegenüber den radioaktiven Substanzen zukommt, um diese aus einer Lösung herauszuholen. Ist dies geschehen, so wird das Kolloid in passender Weise, zum Beispiel mittels Fluorwasserstoff, vertrieben. Das Prinzip dürfte der Mikrochemie noch mehrfach gute Dienste leisten, und dasselbe können wir von der Methode der Kolloidfällung erwarten, von der Freundlich und Schucht[88] angeben, daß sie sich mit sehr kleinen Stoffmengen ausführen läßt. (Fortsetzung folgt.)

---

[81] Ztschr. Chem. Ind. Koll., Bd. 8, S. 227.

[82] Chem. Zentralbl. 1910, Bd. 2, S. 1777.

[83] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 1, S. 1594.

[84] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 2, S. 2149.

[85] Vergl. z. B. H. v. Dechend (Die Kanalstrahlen usw.). Die Naturwissenschaften, Bd. 1, S. 184, ferner S. 344; Chem. Zentralbl. 1911, Bd. 2, S. 414.

[86] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 1, S. 1962; Physikal. Ztschr., Bd. 13, Seite 353.

[87] Ber. d. chem. Ges. 1911, Bd. 44, S. 2332; Chem.-Ztg. 1911, S. 1094.

[88] Ztschr. physikal. Chem., Bd. 80, S. 564.

Die mikroanalytische Bestimmung des Oxydgehaltes von kolloidem Golde.

Entgegnung auf die Bemerkungen von Wo. Pauli unter dem gleichen Titel.[1]

Als Erwiderung auf die Bemerkungen Paulis auf meine oben genannte Arbeit[2] begnüge ich mich damit, erneut auf die in Frage kommenden Arbeiten[3] von Kautzky und Pauli und von mir[2] zu verweisen, aus deren sachlichem Vergleich sich der Grad der Berechtigung der Vorwürfe Paulis ergeben dürfte. Den Vorwurf der freien Erfindung weise ich als gänzlich unbegründet zurück. Aus räumlichen Gründen verzichte ich auf eingehendere Ausführungen. Ich bin indes, falls Herr Pauli hierauf Wert legt, gerne bereit, meine Ablehnung der Entgegnung Paulis eingehend zu begründen.

Schlußbemerkung zu obiger Entgegnung A. Thiessens.

In meiner Entgegnung habe ich die wörtlichen Angaben Thiessens den ebenso wörtlichen Angaben in unserer Arbeit entgegengestellt, was in der obigen Erklärung Thiessens nicht bestritten wird. Da dieselbe keine weiteren sachlichen Mitteilungen enthält, ist die Diskussion für mich abgeschlossen.

Wo. Pauli.

Bücherschau.

Fritz Pregl. Quantitativ organic Microanalysis. Translat. from. the 2. rev. and enl. German ed. Mit Ill. Philadelphia: P. Blakiston 1924. 8°

Von dem bekannten Werke liegt die zweite Auflage in deutscher Sprache vor; der französischen Ausgabe vom Jahre 1923 folgt nun die Uebersetzung in englischer Sprache.

---

[1] Mikrochemie, Bd. 2, S. 47 ff., 1924.
[2] Mikrochemie, Bd. 2, S. 1 ff., 1924.
[3] Holl. Beih. 17, S. 294, 1923.

Eigentümer, Herausgeber und verantw. Redakteur: Ing. J. HELLMANN, Wien, XIX. Eroicagasse 19. — Buchdruckerei und Zeitungsverlag G. Davis & Co., Wien, IX. Pramergasse 28. — Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.